

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-169085

(43)Date of publication of application : 30.06.1997

(51)Int.Cl.

B32B 27/30
B32B 27/00
B32B 27/10
B32B 27/18
B41M 5/00

(21)Application number : 07-349757

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 20.12.1995

(72)Inventor : NAKANISHI HIDEO
MORISUNA SHINICHI

(54) LAMINATE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a distinct image by an ink jet recording system by a method wherein a laminate (a recording sheet) which is excellent in an ink absorbing property, water resistance, and blocking resistance, is used.

SOLUTION: A coating layer containing a modified vinyl acetate resin is formed as a water based ink accepting layer on a base material of a transparent base material film or the like, and a laminate (a recording sheet) is obtained. A vinyl acetate resin obtained by polymerizing vinyl acetate and a vinyl monomer having an oxyalkylene group is contained in the modified vinyl acetate resin. The coating layer may contain a cross linking agent and/or an anti-blocking agent (organic or inorganic fine particles). The coating layer is composed of a plurality of layers, and the modified vinyl acetate resin and the anti-blocking agent may be also contained in the surface layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.03.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-07546

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 15.04.2004

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

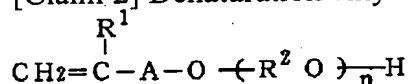
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The layered product in which the enveloping layer which contains denaturation vinyl acetate system resin in a base material is formed.

[Claim 2] Denaturation vinyl acetate system resin is vinyl acetate and the following type [** 1].



It is the layered product according to claim 1 which is a copolymer with the vinyl monomer expressed with (a hydrogen atom or a methyl group, and R2 show an alkylene group, A shows CH2 or C=O in R1 among a formula, and n shows the integer of 1-100).

[Claim 3] The layered product according to claim 1 in which an enveloping layer contains a kind at least among a cross linking agent and an antiblocking agent further.

[Claim 4] The layered product according to claim 3 whose content of a cross linking agent is 0.01 - 20 weight section to the denaturation vinyl acetate system resin 100 weight section.

[Claim 5] The layered product according to claim 1 whose antiblocking agent is a powder-like antiblocking agent and whose content of an antiblocking agent is 0.01 - 25 weight section to the denaturation vinyl acetate system resin 100 weight section.

[Claim 6] The layered product according to claim 1 which an enveloping layer is constituted from two or more layers, and denaturation vinyl acetate system resin and an antiblocking agent contain in the surface layer.

[Claim 7] The layered product according to claim 6 which consists of interlayers in whom an enveloping layer contains the surface layer which contains denaturation vinyl acetate system resin and an antiblocking agent at least, and denaturation vinyl acetate system resin and a cross linking agent.

[Claim 8] The sheet for record with which the enveloping layer of the ink receptiveness containing the denaturation vinyl acetate system resin with which the oxy-alkylene unit was introduced is formed in one [which has flexibility / at least] field of a bright film.

[Claim 9] The sheet for record according to claim 8 which is a sheet for ink jet record for making the drop of water color ink fly and recording.

[Claim 10] The manufacture approach of the layered product which forms the enveloping layer containing denaturation vinyl acetate system resin in one [at least] field of a base material.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a layered product suitable as a sheet with high ink receptiveness, and its manufacture approach in various kinds of records or printing methods, such as ink jet record and printings (offset printing, flexographic printing, etc.).

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the sheet-like layered product in which the enveloping layer which has ink absorptivity was formed on the front face of a base material is proposed. For example, full-color-izing is easy and the sheet for the recording papers in which the enveloping layer (record layer) which has ink absorptivity was formed is used by the high ink jet recording method of a quality of printed character in the low noise. By said ink jet recording method, as ink for ink jet record, water color ink is mainly used from points, such as safety and record fitness, and it is recorded by turning the minute drop of ink to the sheet for the recording papers, and making it blow off from a nozzle. Therefore, in order to form a clear and faithful image to an original manuscript or data, high ink absorptivity is required of the sheet for the recording papers.

[0003] The layered product which formed the ink absorbing layer (record layer) on the base material with water soluble polymers, such as starch, a water-soluble cellulosic, polyvinyl alcohol, and a polyvinyl pyrrolidone, is proposed by JP,59-174381,A and JP,60-224578,A. Although the clear nature of an image is high when a record layer is formed with a water soluble polymer, ink absorptivity, a water resisting property, and blocking nature fall. Forming the record layer containing water absorbing polymers, such as polyethylene oxide system resin, on a base material is proposed by JP,6-297831,A. If a water absorbing polymer is used, although ink absorptivity is high and a water resisting property is also comparatively good, the clear nature of an image and blocking resistance fall. In addition, if inorganic or an organic particle is added, although blocking nature will improve, ink absorptivity and a water resisting property are not improved in the former layered product, and the clear nature of an image is not improved in the latter layered product. Furthermore, even if it carries out the laminating of the layer containing said water soluble polymer, and the layer containing a water absorbing polymer or forms the record layer containing a water soluble polymer and a water absorbing polymer, it is difficult to obtain the layered product which the property of each macromolecule is only discovered, has improved said property greatly, and was equipped with properties, such as ink absorptivity, a water resisting property, and the clear nature of an image, with sufficient balance. Thus, if it prints by the ink jet recording method using said layered product, it is difficult to reconcile ink absorptivity and the clear nature of an image.

[0004] JP,58-110287,A and JP,5-51470,A are made to condense particles, such as a silica, and the sheet for record in which the porous layer which has the hole fabricated by the gap of a particle was formed on the base material is proposed. Although ink absorptivity improves with these sheets, since light scattering by the particle arises, transparency is low. Therefore, it cannot use as the application as which transparency is required, for example, a sheet for over head projectors (OHP). Moreover, the sheet in

which the porosity ink absorptivity resin layer was formed on the surface of the base material is proposed by JP,60-214989,A. However, since it is necessary to enlarge thickness of a porosity resin layer in order to raise ink receptiveness, transparency falls. Moreover, ink absorptivity falls with the fall of the invasion rate of ink.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to offer the layered product which has the enveloping layer (record layer) equipped with high ink absorptivity and the clear nature of an image. Other purposes of this invention have high properties, such as ink absorptivity, a water resisting property, blocking resistance, and the clear nature of an image, and are to offer the layered product which has the enveloping layer (record layer) moreover equipped with these properties with sufficient balance. The purpose of further others of this invention is to offer the layered product which has an enveloping layer with high transparency (record layer). Another purpose of this invention is to offer the useful sheet for record, when it excels in ink absorptivity, a water resisting property, and blocking resistance and a clear image is formed by the ink jet recording method. Still more nearly another purpose of this invention is to offer the approach that the layered product which has the outstanding property like the above, and the sheet for record can be obtained by the simple approach.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons might attain said purpose, when denaturation vinyl acetate system resin was wholeheartedly used as a giant molecule of a record layer as a result of examination, they found out that blocking resistance also improved and they not only can improve greatly the absorptivity over ink, a water resisting property, and the clear nature of an image, but completed this invention. That is, the enveloping layer to which the layered product of this invention contains denaturation vinyl acetate system resin in a base material is formed. Said denaturation vinyl acetate system resin can consist of copolymers of vinyl acetate and the vinyl monomer which has an oxy-alkylene unit etc. Moreover, said enveloping layer may contain the cross linking agent, the antiblocking agent, etc. Furthermore, an enveloping layer may be constituted from two or more layers which have a surface layer containing denaturation vinyl acetate system resin, an antiblocking agent, etc., and may consist of interlayers containing the surface layer which contains denaturation vinyl acetate system resin and an antiblocking agent at least, and denaturation vinyl acetate system resin and a cross linking agent. The enveloping layer of the ink receptiveness containing the denaturation vinyl acetate system resin with which the oxy-alkylene unit was introduced is formed in one [at least] field of a bright film where the sheet for record of this invention has flexibility. This sheet for record is useful as a sheet for ink jet record for making the drop of water color ink fly and recording. By the approach of this invention, a layered product is manufactured by forming the enveloping layer which contains denaturation vinyl acetate system resin in a base material. In addition, in this specification, a film and a sheet may only be named a "film" generically. Moreover, except for the case where reference is made especially, an acrylic monomer and an methacrylic system monomer may be named "an acrylic (meta) monomer" generically.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Especially the base material that constitutes the layered product of this invention may not be limited, but may be transparence and a translucent or opaque base material according to an application. As a transparence base material, the organic transparent bodies, such as the minerals transparent bodies, such as glass, an acrylic resin plate, and plastic film, are contained, for example. To plastic film For example, olefin system resin, such as polyethylene and polypropylene, Pori (meta) acrylic ester, a polyvinyl chloride, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, cellophane, and polyalkylene terephthalate (polyethylene terephthalate --) polybutylene terephthalate etc. -- etc. -- polyester and polyester amide -- Base material films, such as cellulose, such as polyamides, such as nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, and Nylon 612, a polycarbonate, polyimide, polyamidoimide, and acetyl celluloses (triacetate etc.), are mentioned. Moreover, a styrene resin film, a polymer alloy film, etc. are contained in the translucent body. The minerals opaque bodies, such as the organic opaque bodies, such as paper, a synthetic paper, a porosity film, and a white film, and aluminium foil, are contained in the

opaque body, and paper of fine quality, a report grade paper, coat paper, paper, cast coated paper, etc. are contained in paper.

[0008] Said base material may be a monolayer and may be complex (for example, the layered product film of two or more different-species films, the layered product of said film and paper, etc.) which consisted of two or more layers. A base material is usually constituted from film-like base materials (a base material film, paper, etc.) which have flexibility in many cases, and bright films (for example, polyalkylene terephthalate film etc.), paper, etc. are contained in a desirable base material. The thickness of a film-like base material can be chosen according to an application, for example, is preferably chosen from the range of 10-300-micrometer (for example, 20-250 micrometers) extent 5-500 micrometers in many cases.

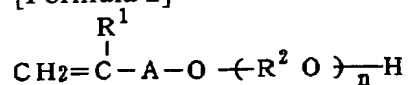
[0009] The base material may contain stabilizers, such as the additive of common use, for example, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, and a thermostabilizer, a crystalline-nucleus growth agent, lubricant, the antistatic agent, the flame retarder, the bulking agent, etc. A base material may perform easily-adhesive processing of formation of the surface treatment of common use, for example, corona discharge treatment, and an under coat layer etc. in order to improve adhesion with an enveloping layer (ink absorbing layer).

[0010] In this invention, the laminating of the enveloping layer (record layer) containing denaturation vinyl acetate system resin is carried out on said base material. The partial hydrolysis (saponification) object (for example, whenever [saponification] about 10 - 90% of partial saponification object) of the copolymer of vinyl acetate and a copolymerization nature monomer or this copolymer etc. is contained in denaturation vinyl acetate system resin. As a copolymerization nature monomer, for example Olefins and dienes, such as ethylene, a propylene, and a butadiene, A carboxyl group or its salts, such as an acrylic acid, a crotonic acid, and maleic-acid monoalkyl ester (Meta) The carboxyl group content vinyl monomer (which for example, contains sodium salt etc.), The vinyl monomer, maleic-acid dialkyl ester, which have acid-anhydride radicals, such as a maleic anhydride, Acrylic-acid (meta) alkyl ester, such as a methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), and butyl acrylate (meta), (Meta) 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, Hydroxy content vinyl monomers, such as allyl alcohol, glycidyl (meta) acrylate, Amide group content vinyl monomers, such as epoxy group content vinyl monomers, such as allyl glycidyl ether, and acrylamide (meta), Amino-group content vinyl monomers, such as N and N-diethylaminoethyl (meta) acrylate, Aromatic series vinyl monomers, such as vinylcyanides, such as acrylonitrile, styrene, and alpha methyl styrene, (Meta) Halogen content vinyl monomers, such as a vinyl chloride and a vinylidene chloride, a styrene sulfonic acid, and its salt (For example, sodium salt) etc. -- a sulfonic group content vinyl monomer and vinyl methyl ether -- Vinyl ether, such as vinyl ethyl ether and the vinyl isobutyl ether, vinyl isocyanate, allyl compound isocyanate, vinyl trialkoxysilane, N-vinyl pyrrolidone, etc. are mentioned. These vinyl monomers are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0011] The hydrophilic monomer which has hydrophilic radicals (for example, a carboxyl group, a sulfonic group, these salts and hydroxyl, a ether group, etc.) is contained in a desirable copolymerization nature vinyl monomer, and the vinyl monomer which especially has a polyoxyalkylene unit also in a ether group is contained in it. As a vinyl monomer which has a polyoxyalkylene unit, the acrylic ester expressed with the following type (1) (meta) and the allyl compound ether are contained, for example

[0012]

[Formula 2]



(Among a formula, a hydrogen atom or a methyl group, and R2 show an alkylene group, A shows CH2 or C=O in R1, and n shows the integer of 1-100)

Said R2 In the alkylene group expressed, they are C 2-4, such as ethylene, a propylene, and a trimethylene radical. An alkylene group especially ethylene, or a propylene radical is contained.

Although A may be any of the carbonyl group (C=O) which forms the methylene group (CH₂) which forms an allyl compound ether compound, or (meta) acrylic ester, it is a methylene group (CH₂) in many cases. n shows the number of units (addition mol) of alkylene oxide, and can choose it from the range of the integer of 1-100 suitably, for example, is five to 70 (for example, 10-50) extent 2-80 (for example, 5-80), and often preferably. To the compound expressed with said formula (1), for example, diethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Triethylene glycol monochrome (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Dipropylene glycol monochrome (meta) acrylate, tripropylene glycol monochrome (meta) acrylate, PORIBURO pyrene glycol monochrome (meta) acrylate, the diethylene-glycol monochrome (meta) allyl compound ether, The triethylene glycol monochrome (meta) allyl compound ether, the polyethylene-glycol monochrome (meta) allyl compound ether, The dipropylene glycol monochrome (meta) allyl compound ether, the tripropylene glycol monochrome (meta) allyl compound ether, the PORIBURO pyrene glycol monochrome (meta) allyl compound ether, etc. are contained. These vinyl monomers are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. The acrylate which is the vinyl monomer whose oxy-alkylene unit is an oxyethylene unit (meta), especially the polyoxyalkylene (meta) allyl compound ether (even inside polyoxyethylene allyl compound ether) are contained in the desirable compound expressed with said formula (1).

[0013] the range in which the rate of a copolymerization nature vinyl monomer does not spoil the clear nature of an image, a water resisting property, etc. -- the class of vinyl monomer -- responding -- it can choose -- for example, 0.1-50-mol% of the whole monomer -- desirable -- 1-30-mol % -- it is 2.5-25 mol % (for example, 3-20-mol %) extent still more preferably. In addition, the copolymer (denaturation vinyl acetate system resin) of vinyl acetate and the vinyl monomer which has a polyoxyalkylene unit can come to hand as a trade name "OKS-7158G" etc. from Japanese Synthetic chemistry.

[0014] If an enveloping layer is formed by said denaturation vinyl acetate system resin, the high layered product (sheet for record) of ink absorptivity and the clear nature of an image will be obtained. Therefore, although said enveloping layer may be constituted from said denaturation vinyl acetate system resin independent, it may use together with other hydrophilic macromolecules. As a hydrophilic giant molecule, for example Water soluble polymer [, for example, polyvinyl alcohol, An ethylene-vinylalcohol copolymer, a polyvinyl pyrrolidone, polyacrylic acid, or its salt (sodium salt etc.), Polyvinyl alkylether, such as polyacrylamide and polyvinyl methyl ether, A methyl-vinyl-ether-maleic-anhydride copolymer, a styrene maleic anhydride copolymer, sodium polystyrene sulfonate, polyethylene oxide, and a cellulosic (methyl cellulose --) Ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, etc.,], such as a cationic polymer, and a water-dispersion giant molecule (for example, an acrylic resin emulsion --) An ethylene-vinylacetate copolymer emulsion, a vinyl acetate system emulsion, A styrene-butadiene copolymer latex, an acrylonitrile-styrene-butadiene-rubber copolymer latex, Hydrophilic naturally-occurring polymers (for example, starch, starch, sodium alginate, gum arabic, gelatin, casein, a dextrin, etc.), such as a polyester emulsion, etc. are mentioned. These hydrophilic macromolecules are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0015] the rate of denaturation vinyl acetate system resin and a hydrophilic giant molecule -- a water resisting property, the clear nature of an image, etc. -- responding -- it can choose -- denaturation vinyl acetate system resin / hydrophilic giant-molecule = 50 / 50 - 100/0 (weight ratio) -- desirable -- 60 / 40 - 100/0 (weight ratio) -- it is 100/[70/30 -] 0 (weight ratio) extent still more preferably. [for example,]

[0016] In order to raise a water resisting property, a cross linking agent may be added to said enveloping layer. as a cross linking agent -- for example, organic system cross linking agent [amino resin (a urea-resin and guanamine resin --)], such as an epoxy system compound, such as melamine resin, and the poly isocyanate, An inorganic system cross linking agent [boric acid or borates (borax etc.), a zirconium compound (For example, a salt with organic acids, such as inorganic acids, such as a halogenide and a sulfuric acid, and an acetic acid) etc., A titanium compound (for example, alkoxides, such as tetra-ethoxy titanate etc.), An aluminium compound (for example, alkoxides, such as trimethoxy aluminates etc.),], such as phosphorus compounds (for example, phosphite, bisphenol A denaturation polyphosphoric acid, etc.) and a silane coupling agent (silicone compound which has reactant functional

groups, such as an alkoxy group and a glycidyl group), may be added. These cross linking agents are independent, or can be used two or more sorts. The poly isocyanate is used among these cross linking agents in many cases.

[0017] As poly isocyanate, for example Tolylene diisocyanate (TDI), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), phenylene diisocyanate, Diphenyl diisocyanate, naphthalene diisocyanate, rough TDI, Aromatic series poly isocyanates, such as Denaturation TDI, rough MDI, and Denaturation MDI; Hexamethylene di-isocyanate, aliphatic series poly isocyanate [, such as lysine diisocyanate,]; -- alicycle group poly isocyanate [, such as isophorone diisocyanate, a cyclohexane -1 4-diisocyanate, and Hydrogenation MDI,]; -- such polymeric poly isocyanates etc. are contained. In order to raise stability, it is advantageous to use block-type poly isocyanate as poly isocyanate.

[0018] the addition of a cross linking agent -- the class of denaturation vinyl acetate system resin etc. -- responding -- it can choose -- for example, the weight section of denaturation vinyl acetate system resin 100 -- receiving -- 0.01 - 20 weight section -- desirable -- 0.1 - 10 weight section -- it is 1 - 5 weight section extent still more preferably. If the addition of a cross linking agent exceeds 20 weight sections, the cross linking agent which remains depending on the class of cross linking agent may act in plasticizer, viscosity may be discovered, and a water resisting property will not improve so much that they are under the 0.01 weight sections. In addition, the amount of the cross linking agent used can choose both rate from the range of $NCO/OH=0.1/1 - 10/1$ (mole ratio) extent suitably, when using said poly isocyanate which has an isocyanate radical (NCO radical) as a cross linking agent using the denaturation vinyl acetate system resin which can also choose on the basis of the rate of the active hydrogen atom of a resinous principle including the denaturation vinyl acetate system resin in an enveloping layer, for example, has hydroxyl (OH radical).

[0019] In order to raise blocking resistance, the enveloping layer may contain the antiblocking agent, for example, organic, or the inorganic particulate matter (bulking agent). As a powder-like antiblocking agent, organic particulate matters, such as inorganic particulate matters, such as a silica, an alumina, quartz powder, clay, talc, a zinc oxide, titanium oxide, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a barium sulfate, an aluminum silicate, and permutite, amino resin, polyethylene, polystyrene, a polymethyl methacrylate, silicone resin, and a fluoro resin, are mentioned, for example. These particulate matters are independent or can be used two or more sorts. In addition, as a particulate matter, the particulate matter of an un-black particulate matter, for example, a transparent particulate matter, white, or light color is used in many cases. Moreover, if the whiteness degree of layered products (sheet for record etc.) can improve, the clear nature of an image can be raised, if a white particulate matter is used, and a transparent particulate matter is used, clear transparency or a projection image can be acquired by considering as the sheet for transparency mold record for over head projectors etc.

[0020] the mean particle diameter of a powder-like antiblocking agent -- for example, 0.1-5 micrometers (0.1-2.5 micrometers) 0.01-20 micrometers (for example, 0.05-10 micrometers) are about 0.1-2 micrometers still more preferably preferably. the resin with which the addition of an antiblocking agent constitutes an enveloping layer -- responding -- it can choose -- for example, the denaturation vinyl acetate system resin 100 weight section -- receiving -- 0.1 - 25 weight section -- desirable -- 0.1 - 20 weight section (for example, 1 - 15 weight section) -- it is 1 - 10 weight section extent still more preferably. When the addition of an antiblocking agent exceeds 25 weight sections, the reinforcement of an enveloping layer etc. tends to fall and there are few improvement effects of blocking resistance under at the 0.1 weight sections. In addition, the enveloping layer may contain one [at least] component among said cross linking agent and the antiblocking agent, and may contain both components.

[0021] The thickness of an enveloping layer can be chosen according to ink receptiveness, the clear nature of an image, etc., for example, is about 5-20 micrometers still more preferably 2.5-30 micrometers (for example, 5-30 micrometers) preferably 1-50 micrometers (for example, 5-50 micrometers).

[0022] Said enveloping layer may consist of a monolayer or two or more layers. A different function may be given to each class when it constitutes an enveloping layer from two or more layers. That is, when it constitutes an enveloping layer from two-layer, a surface layer (upper layer) may be constituted

from denaturation vinyl acetate system resin and a particulate matter, and the middle class who intervenes between base materials (plastic film etc.) and a surface layer may be formed by denaturation vinyl acetate system resin. In the layered product (sheet for record) of such lamination, if a particulate matter is generally mixed, although transparency will fall according to light scattering, while being able to improve blocking resistance by the surface layer and being able to operate an interlayer as an ink absorption layer by making thickness of a surface layer small, the transparency of a layered product can also be raised. In addition, in order to improve a water resisting property, on each class, a cross linking agent may be added like the above. In the desirable mode, an enveloping layer consists of two or more layers, and denaturation vinyl acetate system resin and an antiblocking agent contain in the surface layer. Moreover, the enveloping layer consists of interlayers containing the surface layer (for example, surface layer containing denaturation vinyl acetate system resin, a cross linking agent, and an antiblocking agent) which contains denaturation vinyl acetate system resin and an antiblocking agent at least, and denaturation vinyl acetate system resin and a cross linking agent.

[0023] When it constitutes an enveloping layer from two or more layers, the thickness of each class can be chosen according to the receptiveness of ink, transparency, etc., for example, can be preferably chosen from the range of about 1-30 micrometers 0.1-50 micrometers. For example, in the enveloping layer of two-layer structure, 0.1-10-micrometer (preferably 0.5-5 micrometers, still more preferably 1-5 micrometers) extent and an interlayer's thickness can be chosen from the range of 5-50-micrometer (preferably 7-35 micrometers, still more preferably 10-20 micrometers) extent for the thickness of a surface layer.

[0024] Said enveloping layer may contain stabilizers, such as various additives, for example, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, and a thermostabilizer, a plasticizer, lubricant, the antistatic agent, the flame retarder, etc. In this invention, said enveloping layer may be formed in both sides of a base material or the sheet for record that said enveloping layer should just be formed in one [at least] field of said base material or the sheet for record. When forming said enveloping layer in one field of said base material or the sheet for record, a slippage layer, a blocking prevention layer, an antistatic layer, etc. may be formed in the field of another side, and handling nature may be improved.

[0025] The layered product and the sheet for record of this invention are obtained in many cases by usually applying the coating liquid containing denaturation vinyl acetate system resin, although it can also obtain by carrying out the laminating of the resin constituent or film containing denaturation vinyl acetate system resin to one [at least] field of said base material (or base material film) by approaches, such as a co-extrusion and dry laminate. Formation of the enveloping layer by coating can apply said coating liquid using coaters, such as the approach of common use, for example, a roll coater, an air knife coating machine, a blade coating machine, a bar coating machine, and a comma coating machine, and can be performed by drying. In addition, to said coating liquid, additives, such as viscosity controlling agents, such as a thickener, a leveling agent, and a defoaming agent, may be added.

[0026] Since the layered product of this invention and the enveloping layer of the sheet for record have high ink receptiveness, when including image information and recording or printing various information by the ink jet recording method, various printing methods (offset printing, flexographic printing, gravure, etc.), etc., they are useful. When recording information by the ink jet recording method which the drop of water color ink is made to fly and records it, it is useful also in the record for which water color ink is especially used as ink, or printing methods (flexographic printing, gravure, etc.). Moreover, the layered product and the sheet for record whose base materials are transparence base materials, such as a film which has transparency, are useful also as a sheet for record for over head projectors (OHP) which records image information by the ink jet recording method, and projects an image on the projected body. As said ink, the water color ink which contains a binder (for example, water soluble polymer) a coloring agent (a color and/or pigment), a liquid medium (water medium which may contain a kind of water solubility [at least] organic solvent chosen from alcohols, cellosolves, carbitols, ketones, ether, and polyhydric alcohol), and if needed can be used, for example.

[0027]

[Effect of the Invention] Since the enveloping layer (record layer) containing denaturation vinyl acetate

system resin is formed, the layered product and the sheet for record of the invention are excellent in the property of the both sides of ink absorptivity and the clear nature of an image. Moreover, properties, such as ink absorptivity, a water resisting property, blocking resistance, and the clear nature of an image, are high, and are equipped with these properties with sufficient balance. Furthermore, the transparency of an enveloping layer (record layer) and a layered product, or the sheet for record can be improved by using the transparent body as a base material. Therefore, if the sheet for record is used, ink absorptivity, a water resisting property, and blocking resistance are high, and can form a clear image by the ink jet recording method. By the approach of this invention, the layered product which has the outstanding property like the above by easy actuation of forming an enveloping layer (record layer) in one [at least] field of a base material (or base material film), and the sheet for record can be obtained by the simple approach.

[0028]

[Example] This invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example.

The 20-% of the weight water solution of denaturation vinyl acetate system resin (the product made from Japanese Synthetic chemistry, trade name OKS-7158G) was applied to one field of the polyethylene terephthalate film (made in ICI Japan, trade name MERINEKKUSU 705, thickness of 100 micrometers) with which example 1 easily-adhesive processing was performed, and the enveloping layer with a thickness of 15 micrometers was formed in it by drying.

[0029] The coating liquid containing the denaturation vinyl acetate system resin 90 weight section (solid content) of example 2 example 1 and the silica particle (BASF Japan make, trade name FK-310, mean particle diameter of 0.1 micrometers) 10 weight section was prepared. This coating liquid was applied to one field of the polyethylene terephthalate film used in the example 1, and the enveloping layer with a thickness of 15 micrometers was formed by drying.

[0030] The coating liquid containing the denaturation vinyl acetate system resin 99.99 weight section (solid content) of example 3 example 1 and the silica particle (BASF Japan make, trade name FK-310, mean particle diameter of 0.1 micrometers) 0.1 weight section was prepared. This coating liquid was applied to one field of the polyethylene terephthalate film used in the example 1, and the enveloping layer with a thickness of 15 micrometers was formed by drying.

[0031] The coating liquid containing the denaturation vinyl acetate system resin 90 weight section (solid content) of example 4 example 1 and the block-type poly isocyanate (Takeda Chemical Industries, Ltd. make, trade name bamboo NETO NW-4, 3.6 - 3.8% of isocyanate contents) 10 weight section was prepared. This coating liquid was applied to one field of the polyethylene terephthalate film used in the example 1, and after drying, the enveloping layer with a thickness of 15 micrometers was formed by heat-treating for 5 minutes at 140 degrees C.

[0032] The coating liquid containing the denaturation vinyl acetate system resin 99.99 weight section (solid content) of example 5 example 1 and the block-type poly isocyanate (Takeda Chemical Industries, Ltd. make, trade name bamboo NETO NW-4, 3.6 - 3.8% of isocyanate contents) 0.01 weight section was prepared. This coating liquid was applied to one field of the polyethylene terephthalate film used in the example 1, and after drying, the enveloping layer with a thickness of 15 micrometers was formed by heat-treating for 5 minutes at 140 degrees C.

[0033] The coating liquid containing the denaturation vinyl acetate system resin 80 weight section (solid content) of example 6 example 1, the silica particle (BASF Japan make, trade name FK-310, 0.1 micrometers of mean diameters) 10 weight section, and the block-type poly isocyanate (Takeda Chemical Industries, Ltd. make, trade name bamboo NETO NW-4, 3.6 - 3.8% of isocyanate contents) 10 weight section was prepared. This coating liquid was applied to one field of the polyethylene terephthalate film used in the example 1, and after drying, the enveloping layer with a thickness of 15 micrometers was formed by heat-treating for 5 minutes at 140 degrees C.

[0034] The coating liquid containing the denaturation vinyl acetate system resin 99.98 weight section (solid content) of example 7 example 1, the silica particle (BASF Japan make, trade name FK-310, 0.1 micrometers of mean diameters) 0.01 weight section, and the block-type poly isocyanate (Takeda

Chemical Industries, Ltd. make, trade name bamboo NETO NW-4, 3.6 - 5.0% of isocyanate contents) 0.01 weight section was prepared. This coating liquid was applied to one field of the polyethylene terephthalate film used in the example 1, and after drying, the enveloping layer with a thickness of 15 micrometers was formed by heat-treating for 5 minutes at 140 degrees C.

[0035] The coating liquid (denaturation vinyl-acetate system resin: block-type poly isocyanate =90/10) used for one field of the polyethylene terephthalate film used in the example 8 example 1 in the example 4 is applied. After drying and forming the 1st enveloping layer with a thickness of 15 micrometers, the coating liquid (denaturation vinyl-acetate system resin: silica particle =90/10) used in the example 2 was applied, it dried, the 2nd enveloping layer with a thickness of 2 micrometers was formed, and the enveloping layer was formed by heat-treating for 5 minutes at 140 degrees C.

[0036] The coating liquid (denaturation vinyl-acetate system resin: block-type poly isocyanate =90/10) used for one field of the polyethylene terephthalate film used in the example 9 example 1 in the example 4 is applied. After drying and forming the 1st enveloping layer with a thickness of 15 micrometers, the coating liquid (silica particle: denaturation vinyl acetate system resin : block-type poly isocyanate =80/10/10) used in the example 6 was applied, it dried, the 2nd enveloping layer with a thickness of 2 micrometers was formed, and the enveloping layer was formed by heat-treating for 5 minutes at 140 degrees C.

[0037] It replaced with the coating liquid of example of comparison 1 example 1, and the clothing layer with a thickness of 15 micrometers was formed like the example 1 except using the 10-% of the weight water solution of polyvinyl alcohol (the product made from Japanese Synthetic chemistry, trade name NH-26).

[0038] It replaced with the coating liquid of example of comparison 2 example 1, and the enveloping layer with a thickness of 15 micrometers was formed like the example 1 except using the methanol solution of a polyvinyl pyrrolidone (the Gokyo Industry Corp. sale, trade name PVP K-15).

[0039] It replaced with the coating liquid of example of comparison 3 example 1, and after applying using the 10-% of the weight methanol mixed liquor of partial bridge formation mold polyethylene oxide (the Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd. make, trade name AKUA coke), the enveloping layer with a thickness of 15 micrometers was formed like the example 1 at 120 degrees C except drying for 3 minutes.

[0040] It replaced with the coating liquid of example of comparison 4 example 1, and the enveloping layer with a thickness of 15 micrometers was formed like the example 1 except using a vinyl acetate system emulsion (the Daicel Chemical Industries, Ltd. make, trade name cevian A-117).

[0041] The OHP film (the product made from Fuji Xerox Office Supply, trade name JE-001) of marketing which can be copied with an example of comparison 5 dry-type electronic copying machine was used.

[0042] And the ink jet printer (the Seiko Epson make, MJ-700V2C) was used for the sheet for record obtained in said example and the example of a comparison, four colors of cyanogen, yellow, MAZENDA, and black were printed as a solid image, respectively, and the image was formed. And a following approach and criteria estimated ink absorptivity, a water resisting property, the clear nature of an image, blocking resistance, and transparency.

[0043] Immediately after carrying out [ink absorptivity] printing, a copy paper is put on the printing section, and it is load 40 g/cm². After applying, the copy paper was detached and viewing estimated extent of shift of the ink to a copy paper on the following criteria.

O : -- O: to which ink does not shift -- extent of shift of ink -- less than [30%] **: -- extent of shift of ink -- 40% - 90% x: -- after extent of shift of ink carried out 100% [water resisting property] printing, viewing estimated extent of removal of 3 round-trip **** and ink on the following criteria with the cotton swab absorbed with water for the printing section.

O : ink be removed from change-less O:printing section for a while, after print Rhine (width of face of 100 micrometers) of Magenta ink on the [clear nature of image] yellow base which can also take completely the enveloping layer of the part to which the printing section become thin, and which be x: Wiped, using the microscope, the dot of Magenta ink be observed by the one 50 times the scale factor of

this, and the following criteria estimated.

O : -- a dot -- almost -- not spreading -- a boundary -- being clear -- O -- : -- a dot -- a few -- spreading -- Rhine -- width of face -- an actual measurement -- 120 -- micrometer -- being large -- x -- : -- a dot -- spreading -- adjoining -- yellow -- a Magenta -- a dot -- a boundary -- it cannot distinguish -- [-- blocking resistance --] -- a layered product -- an enveloping layer -- comrades It is load 40 g/cm² in piles two sheets. It applied, and saved for one day at the temperature of 40 degrees C, and 90% of relative humidity, and the following criteria estimated extent of matching (transition) and blocking.
O : -- although O:matching in which neither matching nor blocking is accepted is accepted, there is no blocking -- x:blocking of is done.

[0044] The Hayes value (%) of the sheet for record was measured using [transparency (Hayes)] hazemeter. A result is shown in a table.

[0045]

[Table 1]

表

	インク吸収性	耐水性	画像の鮮明性	耐ブロッキング性	ヘイズ (%)
実施例 1	◎	×	○	×	1. 0
実施例 2	◎	×	○	◎	6. 5
実施例 3	◎	×	○	○	1. 9
実施例 4	◎	◎	○	×	5. 7
実施例 5	◎	◎	○	×	1. 6
実施例 6	◎	◎	○	◎	16. 2
実施例 7	◎	◎	○	○	5. 2
実施例 8	◎	○	○	◎	8. 3
実施例 9	◎	◎	○	◎	0. 2
比較例 1	△	×	×	×	0. 9
比較例 2	△	×	○	×	3. 5
比較例 3	○	○	×	×	6. 1
比較例 4	△	△	×	◎	8. 6
比較例 5	×	×	×	◎	0. 6

The layered product obtained in the example is excellent in ink absorptivity, a water resisting property, the clearness of an image, and blocking resistance so that clearly from Table 1. Moreover, since the Hayes value is small and transparency is high, it is suitable for using as a sheet for OHP using the water ink jet printer.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-169085

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/30			B 3 2 B 27/30	
27/00			27/00	Z
27/10			27/10	
27/18			27/18	Z
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	B
審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-349757

(22) 出願日 平成7年(1995)12月20日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 中西 秀生

兵庫県尼崎市次屋4-7-1

(72) 発明者 盛砂 進一

兵庫県尼崎市若王寺3-15-26

(74) 代理人 弁理士 鯨田 充生 (外1名)

(54) 【発明の名称】 積層体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 インク吸収性、耐水性および耐ブロッキング性に優れた積層体（記録用シート）を用い、インクジェット記録方式により鮮明な画像を形成する。

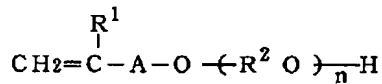
【解決手段】 透明な基材フィルムなどの支持体上に、水性インク受容層として、変性酢酸ビニル系樹脂を含む被覆層を形成し、積層体（記録用シート）を得る。変性酢酸ビニル系樹脂には、酢酸ビニルと、オキシアルキレン基を有するビニル単量体との共重合により得られる酢酸ビニル系樹脂が含まれる。被覆層は、架橋剤及び／又はブロッキング防止剤（有機又は無機微粒子）を含んでもよい。被覆層は複数の層で構成し、表面層に変性酢酸ビニル系樹脂とブロッキング防止剤を含有させてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体に、変性酢酸ビニル系樹脂を含む被覆層が形成されている積層体。

【請求項 2】 変性酢酸ビニル系樹脂が、酢酸ビニルと下記式

【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 はアルキレン基、 A は CH_2 又は $\text{C}=\text{O}$ を示し、 n は 1~100 の整数を示す) で表されるビニル単量体との共重合体である請求項 1 記載の積層体。

【請求項 3】 被覆層が、さらに、架橋剤及びブロッキング防止剤のうち少くとも一種を含む請求項 1 記載の積層体。

【請求項 4】 架橋剤の含有量が変性酢酸ビニル系樹脂 100 重量部に対して 0.01~20 重量部である請求項 3 記載の積層体。

【請求項 5】 ブロッキング防止剤が粉粒状ブロッキング防止剤であり、ブロッキング防止剤の含有量が、変性酢酸ビニル系樹脂 100 重量部に対して 0.01~25 重量部である請求項 1 記載の積層体。

【請求項 6】 被覆層が複数の層で構成され、表面層に変性酢酸ビニル系樹脂とブロッキング防止剤とが含有されている請求項 1 記載の積層体。

【請求項 7】 被覆層が、少くとも変性酢酸ビニル系樹脂及びブロッキング防止剤を含む表面層と、変性酢酸ビニル系樹脂と架橋剤とを含む中間層とで構成されている請求項 6 記載の積層体。

【請求項 8】 可撓性を有する透明フィルムの少くとも一方の面に、オキシアルキレン単位が導入された変性酢酸ビニル系樹脂を含むインク受容性の被覆層が形成されている記録用シート。

【請求項 9】 水性インクの液滴を飛翔させて記録するためのインクジェット記録用シートである請求項 8 記載の記録用シート。

【請求項 10】 支持体の少くとも一方の面に、変性酢酸ビニル系樹脂を含む被覆層を形成する積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット記録、印刷（オフセット印刷、フレキソ印刷など）などの各種の記録又は印刷方式において、インク受容性の高いシートとして好適な積層体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、支持体の表面にインク吸収性を有する被覆層を形成したシート状積層体が提案されてい

る。例えば、フルカラー化が容易であり、低騒音で印字品質の高いインクジェット記録方式では、インク吸収性を有する被覆層（記録層）を形成した記録紙用シートが使用されている。前記インクジェット記録方式では、インクジェット記録用インクとして、安全性、記録適性などの点から主に水性インクが使用され、インクの微小な液滴をノズルから記録紙用シートに向けて噴出させることにより記録される。そのため、オリジナル原稿やデータに対して鮮明で忠実な画像を形成するため、記録紙用シートには、高いインク吸収性が要求される。

【0003】 特開昭 59-174381 号公報、特開昭 60-224578 号公報には、支持体上に、デンプン、水溶性セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性高分子でインク受容層（記録層）を形成した積層体が提案されている。水溶性高分子で記録層を形成すると、画像の鮮明性は高いものの、インク吸収性、耐水性、ブロッキング性が低下する。特開平 6-297831 号公報には、支持体上にポリエチレンオキサイド系樹脂などの吸水性高分子を含む記録層を形成することが提案されている。吸水性高分子を用いると、インク吸収性が高く、耐水性も比較的良好であるものの、画像の鮮明性、耐ブロッキング性が低下する。なお、無機又は有機微粒子を添加すると、ブロッキング性は改善されるものの、前者の積層体ではインク吸収性、耐水性が改善されず、後者の積層体では画像の鮮明性が改善されない。さらに、前記水溶性高分子を含む層と吸水性高分子を含む層とを積層したり、水溶性高分子および吸水性高分子を含む記録層を形成しても、それぞれの高分子の特性が発現するだけであり、前記特性を大きく改善し、インク吸収性、耐水性、画像の鮮明性などの特性をバランスよく備えた積層体を得ることが困難である。このように、前記積層体を用いてインクジェット記録方式で印字すると、インク吸収性と画像の鮮明性を両立させることが困難である。

【0004】 特開昭 58-110287 号公報、特開平 5-51470 号公報には、シリカなどの微粒子を凝集させ、粒子の間隙により成形される空孔を有する多孔質層を支持体上に形成した記録用シートが提案されている。これらのシートでは、インク吸収性が向上するものの、粒子による光散乱が生じるため透明性が低い。そのため、透明性が要求される用途、例えば、オーバーヘッドプロジェクター（OHP）用シートとして利用することができない。また、特開昭 60-214989 号公報には、支持体の表面に多孔質インク吸収性樹脂層を形成したシートが提案されている。しかし、インク受容性を高めるためには、多孔質樹脂層の厚みを大きくする必要があるので、透明性が低下する。また、インクの侵入速度の低下とともに、インク吸収性が低下する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的

は、高いインク吸収性と画像の鮮明性とを備えた被覆層（記録層）を有する積層体を提供することにある。本発明の他の目的は、インク吸収性、耐水性、耐ブロッキング性、画像の鮮明性などの特性が高く、しかもこれらの特性をバランスよく備えた被覆層（記録層）を有する積層体を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、透明性の高い被覆層（記録層）を有する積層体を提供することにある。本発明の別の目的は、インク吸収性、耐水性および耐ブロッキング性に優れ、インクジェット記録方式により鮮明な画像を形成する上で有用な記録用シートを提供することにある。本発明のさらに別の目的は、前記の如き優れた特性を有する積層体や記録用シートを簡便な方法で得ることができる方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、記録層の高分子として変性酢酸ビニル系樹脂を用いると、インクに対する吸収性、耐水性、画像の鮮明性を大きく改善できるだけでなく、耐ブロッキング性も向上することを見だし、本発明を完成した。すなわち、本発明の積層体は、支持体に、変性酢酸ビニル系樹脂を含む被覆層が形成されている。前記変性酢酸ビニル系樹脂は、酢酸ビニルとオキシアルキレン単位を有するビニル単量体との共重合体などで構成できる。また、前記被覆層は、架橋剤及び／又はブロッキング防止剤などを含んでいてもよい。さらに、被覆層は、変性酢酸ビニル系樹脂とブロッキング防止剤などを含む表面層を有する複数の層で構成してもよく、少なくとも変性酢酸ビニル系樹脂及びブロッキング防止剤を含む表面層と、変性酢酸ビニル系樹脂と架橋剤とを含む中間層とで構成してもよい。本発明の記録用シートは、可撓性を有する透明フィルムの少なくとも一方の面に、オキシアルキレン単位が導入された変性酢酸ビニル系樹脂を含むインク受容性の被覆層が形成されている。この記録用シートは、水性インクの液滴を飛翔させて記録するためのインクジェット記録用シートとして有用である。本発明の方法では、支持体に、変性酢酸ビニル系樹脂を含む被覆層を形成することにより、積層体を製造する。なお、本明細書において、フィルムおよびシートを単に「フィルム」と総称する場合がある。また、特に言及する場合を除き、アクリル系単量体およびメタクリル系単量体を「（メタ）アクリル系単量体」と総称する場合がある。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の積層体を構成する支持体は、特に限定されず、用途に応じて、透明、半透明又は不透明な支持体であってもよい。透明支持体としては、例えば、ガラスなどの無機質透明体、アクリル樹脂板、プラスチックフィルムなどの有機質透明体が含まれ、プラスチックフィルムには、例えば、ポリエチレン、ポリ

プロピレンなどのオレフィン系樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、セロハン、ポリアルキレンテレフタレート（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど）などのポリエステル、ポリエステルアミド、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612などのポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミド、アセチルセルロース（トリアセテートなど）などのセルロース誘導体などの基材フィルムが挙げられる。また、半透明体には、スチレン系樹脂フィルムやポリマーアロイフィルムなどが含まれる。不透明体には、例えば、紙や合成紙、多孔質フィルム、白色フィルムなどの有機質不透明体、アルミニウム箔などの無機質不透明体が含まれ、紙には、例えば、上質紙、中質紙、コート紙、アート紙、キャストコート紙などが含まれる。

【0008】前記支持体は、単層であってもよく複数の層で構成された複合体（例えば、複数の異種フィルムの積層体フィルム、前記フィルムと紙との積層体など）であってもよい。支持体は、通常、可撓性を有するフィルム状支持体（基材フィルムや紙など）で構成する場合が多く、好ましい支持体には、透明フィルム（例えば、ポリアルキレンテレフタレートフィルムなど）や紙などが含まれる。フィルム状支持体の厚みは、用途に応じて選択でき、例えば、5～500 μm 、好ましくは10～300 μm （例えば、20～250 μm ）程度の範囲から選択する場合が多い。

【0009】支持体は、慣用の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤などの安定剤、結晶核成長剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、充填剤などを含んでいてもよい。支持体は、被覆層（インク受容層）との密着性を改善するため、慣用の表面処理、例えば、コロナ放電処理、アンダーコート層の形成などの易接着処理を施してもよい。

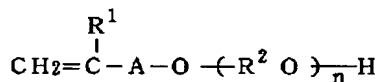
【0010】本発明では、前記支持体上に変性酢酸ビニル系樹脂を含む被覆層（記録層）を積層する。変性酢酸ビニル系樹脂には、酢酸ビニルと共重合性単量体との共重合体やこの共重合体の部分加水分解（ケン化）物（例えば、ケン化度10～90%程度の部分ケン化物）などが含まれる。共重合性単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのオレフィン類やジエン類、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸モノアルキルエステルなどのカルボキシル基又はその塩（例えば、ナトリウム塩など）を含むカルボキシル基含有ビニル単量体、無水マレイン酸などの酸無水物基を有するビニル単量体、マレイン酸ジアルキルエステル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレ

ート、アリルアルコールなどのヒドロキシ含有ビニル単量体、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジリエーテルなどのエポキシ基含有ビニル単量体、(メタ)アクリルアミドなどのアミド基含有ビニル単量体、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基含有ビニル単量体、(メタ)アクリロニトリルなどのシアン化ビニル、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ビニル単量体、スチレンスルホン酸およびその塩(例えば、ナトリウム塩)などのスルホン酸基含有ビニル単量体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、ビニルトリアルコキシシラン、N-ビニルピロリドンなどが挙げられる。これらのビニル単量体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0011】好ましい共重合性ビニル単量体には、親水性基(例えば、カルボキシ基、スルホン酸基やこれらの塩、ヒドロキシ基、エーテル基など)を有する親水性単量体が含まれ、特にエーテル基、なかでもポリオキシアルキレン単位を有するビニル単量体が含まれる。ポリオキシアルキレン単位を有するビニル単量体としては、例えば、下記式(1)で表される(メタ)アクリル酸エステルやアリルエーテルが含まれる。

【0012】

【化2】



(式中、R¹ は水素原子又はメチル基、R² はアルキレン基、AはCH₂ 又はC=Oを示し、nは1~100の整数を示す)

前記R² で表されるアルキレン基には、エチレン、プロピレン、トリメチレン基などのC₂₋₄ アルキレン基、特にエチレン又はプロピレン基が含まれる。Aはアリルエーテル化合物を形成するメチレン基(CH₂)又は(メタ)アクリル酸エステルを形成するカルボニル基(C=O)のいずれであってもよいが、メチレン基(CH₂)である場合が多い。nはアルキレンオキサイドの単位(付加モル)数を示し、1~100の整数の範囲から適当に選択でき、例えば、2~80(例えば、5~80)、好ましくは5~70(例えば、10~50)程度である場合が多い。前記式(1)で表される化合物には、例えば、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテ

ル、トリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、トリプロピレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アリルエーテルなどが含まれる。これらのビニル単量体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。前記式(1)で表される好ましい化合物には、オキシアルキレン単位がオキシエチレン単位であるビニル単量体である(メタ)アクリレート、特にポリオキシアルキレン(メタ)アリルエーテル(なかでもポリオキシエチレンアリルエーテル)が含まれる。

【0013】共重合性ビニル単量体の割合は、画像の鮮明性、耐水性などを損なわない範囲でビニル単量体の種類に応じて選択でき、例えば、単量体全体の0.1~50モル%、好ましくは1~30モル%、さらに好ましくは2.5~25モル%(例えば、3~20モル%)程度である。なお、酢酸ビニルとポリオキシアルキレン単位を有するビニル単量体との共重合体(変性酢酸ビニル系樹脂)は、例えば、日本合成化学(株)から商品名「OKS-7158G」などとして入手できる。

【0014】前記変性酢酸ビニル系樹脂で被覆層を形成すると、インク吸収性及び画像の鮮明性の高い積層体(記録用シート)が得られる。そのため、前記被覆層は、前記変性酢酸ビニル系樹脂単独で構成してもよいが、他の親水性高分子と併用してもよい。親水性高分子としては、例えば、水溶性高分子[例えば、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸又はその塩(ナトリウム塩など)、ポリアクリルアミド、ポリビニルメチルエーテルなどのポリビニルアルキルエーテル、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレンオキサイド、セルロース誘導体(メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなど)、カチオン性ポリマーなど]、水分散性高分子(例えば、アクリル樹脂エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン、酢酸ビニル系エマルジョン、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体ラテックス、ポリエステルエマルジョンなど)、親水性天然高分子(例えば、デンプン、スターチ、アルギン酸ナトリウム、アラビアゴム、ゼラチン、カゼイン、デキストリンなど)などが挙げられる。これらの親水性高分子は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0015】変性酢酸ビニル系樹脂と親水性高分子との割合は、耐水性、画像の鮮明性などに応じて選択でき、例えば、変性酢酸ビニル系樹脂/親水性高分子=50/50~100/0(重量比)、好ましくは60/40~

100/0 (重量比)、さらに好ましくは70/30~100/0 (重量比) 程度である。

【0016】耐水性を向上させるため、前記被覆層には架橋剤を添加してもよい。架橋剤としては、例えば、有機系架橋剤〔アミノ樹脂 (尿素樹脂、グアナミン樹脂、メラミン樹脂など)、エポキシ系化合物、ポリイソシアネートなど〕、無機系架橋剤〔ホウ酸又はホウ酸塩 (硼砂など)、ジルコニウム化合物 (例えば、ハロゲン化合物、硫酸などの無機酸や酢酸などの有機酸との塩など)、チタニウム化合物 (例えば、テトラエトキシチタネートなどのアルコキシドなど)、アルミニウム化合物 (例えば、トリメトキシアルミニウムなどのアルコキシドなど)、リン化合物 (例えば、亜リン酸エステル、ビスフェノールA変性ポリリン酸など)、シランカップリング剤 (アルコキシ基、グリシジル基などの反応性官能基を有するシリコン化合物) など〕を添加してもよい。これらの架橋剤は単独で又は二種以上使用できる。これらの架橋剤のうちポリイソシアネートを用いる場合が多い。

【0017】ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート (TDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、フェレンジイソシアネート、ジフェニルジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、粗TDI、変性TDI、粗MDI、変性MDIなどの芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサノン-1, 4-ジイソシアネート、水添MDIなどの脂環族ポリイソシアネート；これらのポリメリックポリイソシアネートなどが含まれる。安定性を高めるためにはポリイソシアネートとしてブロック型ポリイソシアネートを用いるのが有利である。

【0018】架橋剤の添加量は、変性酢酸ビニル系樹脂の種類などに応じて選択でき、例えば、変性酢酸ビニル系樹脂100の重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは1~5重量部程度である。架橋剤の添加量が20重量部を越えると、架橋剤の種類によっては残存する架橋剤が可塑剂的に作用し粘性が発現する場合があります。0.01重量部未満であると耐水性がさほど向上しない。なお、架橋剤の使用量は、被覆層中の変性酢酸ビニル系樹脂を含めた樹脂成分の活性水素原子の割合を基準として選択することもでき、例えば、ヒドロキシル基 (OH基) を有する変性酢酸ビニル系樹脂を用い、架橋剤としてイソシアネート基 (NCO基) を有する前記ポリイソシアネートを用いる場合、両者の割合は、例えば、NCO/OH=0.1/1~10/1 (モル比) 程度の範囲から適当に選択できる。

【0019】耐ブロッキング性を向上させるため、被覆層は、ブロッキング防止剤、例えば、有機又は無機粉粒

体 (充填剤) を含んでいてもよい。粉粒状ブロッキング防止剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、石英粉、クレイ、タルク、酸化亜鉛、酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、合成ゼオライトなどの無機粉粒体、アミノ樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、シリコン樹脂、フッ素樹脂などの有機粉粒体が挙げられる。これらの粉粒体は単独で又は二種以上使用できる。なお、粉粒体としては、非黒色粉粒体、例えば、透明な粉粒体、白色ないし淡色の粉粒体を用いる場合が多い。また、白色の粉粒体を用いると、積層体 (記録用シートなど) の白色度が向上し、画像の鮮明性を高めることができ、透明な粉粒体を用いると、オーバーヘッドプロジェクター用の透過型記録用シートなどとするにより、鮮明な透過又は投影映像を得ることができる。

【0020】粉粒状ブロッキング防止剤の平均粒径は、例えば、0.01~20 μ m (例えば、0.05~10 μ m)、好ましくは0.1~5 μ m (0.1~2.5 μ m)、さらに好ましくは0.1~2 μ m程度である。ブロッキング防止剤の添加量は、被覆層を構成する樹脂などに応じて選択でき、例えば、変性酢酸ビニル系樹脂100重量部に対して、0.1~25重量部、好ましくは0.1~20重量部 (例えば、1~15重量部)、さらに好ましくは1~10重量部程度である。ブロッキング防止剤の添加量が25重量部を越えると、被覆層の強度などが低下しやすく、0.1重量部未満では耐ブロッキング性の改善効果が少ない。なお、被覆層は、前記架橋剤及びブロッキング防止剤のうち少くとも一方の成分を含んでいてもよく、双方の成分を含んでいてもよい。

【0021】被覆層の厚みは、インク受容性、画像の鮮明性などに応じて選択でき、例えば、1~50 μ m (例えば、5~50 μ m)、好ましくは2.5~30 μ m (例えば、5~30 μ m)、さらに好ましくは5~20 μ m程度である。

【0022】前記被覆層は単一層又は複数の層で構成してもよい。被覆層を複数の層で構成する場合、各層には異なる機能を付与してもよい。すなわち、被覆層を2層で構成する場合、表面層 (上層) を変性酢酸ビニル系樹脂と粉粒体とで構成し、支持体 (プラスチックフィルムなど) と表面層との間に介在する中間層を、変性酢酸ビニル系樹脂で形成してもよい。このような層構成の積層体 (記録用シート) では、一般に粉粒体を混入すると光散乱により透明性が低下するものの、表面層の厚みを小さくする事により、表面層で耐ブロッキング性を改善でき、中間層をインク吸収層として機能させることができるとともに、積層体の透明性も高めることができる。なお、耐水性を改善するため、各層には、前記と同様に、架橋剤を添加してもよい。好ましい態様では、被覆層が複数の層で構成され、表面層に変性酢酸ビニル系樹脂とブロッキング防止剤とが含有されている。また、被覆層

は、少くとも変性酢酸ビニル系樹脂及びブロッキング防止剤を含む表面層（例えば、変性酢酸ビニル系樹脂、架橋剤及びブロッキング防止剤を含む表面層）と、変性酢酸ビニル系樹脂と架橋剤とを含む中間層とで構成されている。

【0023】被覆層を複数の層で構成する場合、各層の厚みは、インクを受容性、透明性などに応じて選択でき、例えば、0.1～50 μ m、好ましくは1～30 μ m程度の範囲から選択できる。例えば、2層構造の被覆層では、表面層の厚みを0.1～10 μ m（好ましくは0.5～5 μ m、さらに好ましくは1～5 μ m）程度、中間層の厚みを5～50 μ m（好ましくは7～35 μ m、さらに好ましくは10～20 μ m）程度の範囲から選択できる。

【0024】前記被覆層は、種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤などの安定剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤などを含んでもよい。本発明において、前記支持体や記録用シートの少くとも一方の面に前記被覆層が形成されていればよく、支持体や記録用シートの両面に前記被覆層が形成されていてもよい。前記支持体や記録用シートの一方の面に前記被覆層を形成する場合、他方の面には、滑性層、ブロッキング防止層、帯電防止層などを形成し、取り扱い性を改善してもよい。

【0025】本発明の積層体や記録用シートは、前記支持体（又は基材フィルム）の少くとも一方の面に、変性酢酸ビニル系樹脂を含む樹脂組成物又はフィルムを共押し出し、ドライラミネートなどの方法で積層することにより得ることもできるが、通常、変性酢酸ビニル系樹脂を含む塗布液を塗布することにより得る場合が多い。コーティングによる被覆層の形成は、慣用の方法、例えば、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、コンマコーターなどの塗布装置を利用して前記塗布液を塗布し、乾燥することにより行なうことができる。なお、前記塗布液には、増粘剤などの粘度調整剤、レベリング剤、消泡剤などの添加剤を添加してもよい。

【0026】本発明の積層体や記録用シートの被覆層は、インク受容性が高いため、インクジェット記録方式、種々の印刷方式（オフセット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷など）などにより、画像情報を含めて種々の情報を記録又は印刷する上で有用である。特に、インクとして水性インクが利用される記録又は印刷方式（フレキソ印刷、グラビア印刷など）、なかでも水性インクの液滴を飛翔させて記録するインクジェット記録方式により情報を記録する上で有用である。また、支持体が透明性を有するフィルムなどの透明支持体である積層体や記録用シートは、インクジェット記録方式により画像情報を記録し、被投影体に画像を投影するオーバーヘッドプロジェクター（OHP）用の記録用シートとしても有

用である。前記インクとしては、例えば、着色剤（染料及び／又は顔料）、液体媒体（アルコール類、セロソルブ類、カルピトール類、ケトン類、エーテル類、多価アルコール類などから選択された少くとも一種の水溶性有機溶媒を含んでもよい水媒体）、必要に応じてバインダー（例えば、水溶性高分子）を含む水性インクが使用できる。

【0027】

【発明の効果】本発明の積層体や記録用シートは、変性酢酸ビニル系樹脂を含む被覆層（記録層）が形成されているので、インク吸収性及び画像の鮮明性の双方の特性に優れている。また、インク吸収性、耐水性、耐ブロッキング性、画像の鮮明性などの特性が高く、しかもこれらの特性をバランスよく備えている。さらに、支持体として透明体を用いることにより、被覆層（記録層）および積層体や記録用シートの透明性を向上できる。そのため、記録用シートを用いると、インク吸収性、耐水性および耐ブロッキング性が高く、インクジェット記録方式により鮮明な画像を形成できる。本発明の方法では、支持体（又は基材フィルム）の少くとも一方の面に被覆層（記録層）を形成するという簡単な操作で、前記の如き優れた特性を有する積層体や記録用シートを簡便な方法で得ることができる。

【0028】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例1

易接着処理が施されたポリエチレンテレフタレートフィルム（ICIジャパン社製、商品名メリネックス705、厚み100 μ m）の一方の面に、変性酢酸ビニル系樹脂（日本合成化学（株）製、商品名OKS-7158G）の20重量%水溶液を塗布し、乾燥することにより厚み15 μ mの被覆層を形成した。

【0029】実施例2

実施例1の変性酢酸ビニル系樹脂90重量部（固形分）とシリカ微粒子（BASFジャパン製、商品名FK-310、平均粒径0.1 μ m）10重量部とを含む塗布液を調製した。この塗布液を、実施例1で用いたポリエチレンテレフタレートフィルム的一方の面に塗布し、乾燥することにより厚み15 μ mの被覆層を形成した。

【0030】実施例3

実施例1の変性酢酸ビニル系樹脂99.99重量部（固形分）とシリカ微粒子（BASFジャパン製、商品名FK-310、平均粒径0.1 μ m）0.1重量部とを含む塗布液を調製した。この塗布液を、実施例1で用いたポリエチレンテレフタレートフィルム的一方の面に塗布し、乾燥することにより厚み15 μ mの被覆層を形成した。

【0031】実施例4

実施例1の変性酢酸ビニル系樹脂90重量部(固形分)とブロック型ポリイソシアネート(武田薬品工業(株)製、商品名タケネートNW-4、イソシアネート含量3.6~3.8%)10重量部とを含む塗布液を調製した。この塗布液を、実施例1で用いたポリエチレンテレフタレートフィルムの一方向面に塗布し、乾燥した後、140℃で5分間加熱処理することにより厚み15μmの被覆層を形成した。

【0032】実施例5

実施例1の変性酢酸ビニル系樹脂99.99重量部(固形分)とブロック型ポリイソシアネート(武田薬品工業(株)製、商品名タケネートNW-4、イソシアネート含量3.6~3.8%)0.01重量部とを含む塗布液を調製した。この塗布液を、実施例1で用いたポリエチレンテレフタレートフィルムの一方向面に塗布し、乾燥した後、140℃で5分間加熱処理することにより厚み15μmの被覆層を形成した。

【0033】実施例6

実施例1の変性酢酸ビニル系樹脂80重量部(固形分)とシリカ微粒子(BASFジャパン製、商品名FK-310、平均粒径0.1μm)10重量部とブロック型ポリイソシアネート(武田薬品工業(株)製、商品名タケネートNW-4、イソシアネート含量3.6~3.8%)10重量部とを含む塗布液を調製した。この塗布液を、実施例1で用いたポリエチレンテレフタレートフィルムの一方向面に塗布し、乾燥した後、140℃で5分間加熱処理することにより厚み15μmの被覆層を形成した。

【0034】実施例7

実施例1の変性酢酸ビニル系樹脂99.98重量部(固形分)とシリカ微粒子(BASFジャパン製、商品名FK-310、平均粒径0.1μm)0.01重量部とブロック型ポリイソシアネート(武田薬品工業(株)製、商品名タケネートNW-4、イソシアネート含量3.6~3.8%)0.01重量部とを含む塗布液を調製した。この塗布液を、実施例1で用いたポリエチレンテレフタレートフィルムの一方向面に塗布し、乾燥した後、140℃で5分間加熱処理することにより厚み15μmの被覆層を形成した。

【0035】実施例8

実施例1で用いたポリエチレンテレフタレートフィルムの一方向面に、実施例4で用いた塗布液(変性酢酸ビニル系樹脂:ブロック型ポリイソシアネート=90/10)を塗布して乾燥し、厚み15μmの第1の被覆層を形成した後、実施例2で用いた塗布液(変性酢酸ビニル系樹脂:シリカ微粒子=90/10)を塗布して乾燥し、厚み2μmの第2の被覆層を形成し、140℃で5分間加熱処理することにより被覆層を形成した。

【0036】実施例9

実施例1で用いたポリエチレンテレフタレートフィルム

の一方向面に、実施例4で用いた塗布液(変性酢酸ビニル系樹脂:ブロック型ポリイソシアネート=90/10)を塗布して乾燥し、厚み15μmの第1の被覆層を形成した後、実施例6で用いた塗布液(変性酢酸ビニル系樹脂:シリカ微粒子:ブロック型ポリイソシアネート=80/10/10)を塗布して乾燥し、厚み2μmの第2の被覆層を形成し、140℃で5分間加熱処理することにより被覆層を形成した。

【0037】比較例1

実施例1の塗布液に代えて、ポリビニルアルコール(日本合成化学(株)製、商品名NH-26)の10重量%水溶液を用いる以外、実施例1と同様にして厚み15μmの被覆層を形成した。

【0038】比較例2

実施例1の塗布液に代えて、ポリビニルピロリドン(五協産業(株)販売、商品名PVP K-15)のメタノール溶液を用いる以外、実施例1と同様にして厚み15μmの被覆層を形成した。

【0039】比較例3

実施例1の塗布液に代えて、部分架橋型ポリエチレンオキサイド(住友精化(株)製、商品名アクアコーク)の10重量%メタノール混合液を用い、塗布した後120℃で3分間乾燥する以外、実施例1と同様にして厚み15μmの被覆層を形成した。

【0040】比較例4

実施例1の塗布液に代えて、酢酸ビニル系エマルジョン(ダイセル化学工業(株)製、商品名セビアンA-117)を用いる以外、実施例1と同様にして厚み15μmの被覆層を形成した。

【0041】比較例5

乾式電子複写機で複写可能な市販のOHPフィルム(富士ゼロックスオフィスサプライ(株)製、商品名JEO-001)を用いた。

【0042】そして、前記実施例および比較例で得られた記録用シートに、インクジェットプリンター(セイコーエプソン製、MJ-700V2C)を用い、シアン、イエロー、マゼンダ、ブラックの4色をそれぞれベタ画像として印字し、画像を形成した。そして、インク吸収性、耐水性、画像の鮮明性、耐ブロッキング性、透明性について、下記の方法および基準で評価した。

【0043】[インク吸収性]印字した後、直ちに印字部にコピー用紙を載せ、荷重40g/cm²をかけた後、コピー用紙を離してコピー用紙へのインクの移行の程度を下記の基準で目視で評価した。

◎:インクが移行しない

○:インクの移行の程度が30%以下

△:インクの移行の程度が40%~90%

×:インクの移行の程度が100%

[耐水性]印字した後、印字部を、水を含ませた綿棒で3往復拭き、インクの除去の程度を下記の基準で目視で

評価した。

◎：変化なし

○：印字部からインクが少し除去され、印字部が薄くなる

×：拭いた部分の被覆層も完全に取れる

〔画像の鮮明性〕イエローベース上にマゼンタインクのライン（幅 $100\mu\text{m}$ ）を印字した後、顕微鏡を用い、倍率50倍でマゼンタインクのドットを観察し、下記の基準で評価した。

◎：ドットが殆ど滲まず、境界が鮮明である

○：ドットが少し滲み、ライン幅の実測値が $120\mu\text{m}$ より大きい

×：ドットが滲み、隣接するイエローとマゼンタのドットの境界が判別できない

〔耐ブロッキング性〕積層体の被覆層同士を2枚重ねて、荷重 $40\text{g}/\text{cm}^2$ かけて、温度 40°C 、相対湿度90%で1日間保存し、マッティング（転移）およびブロッキングの程度を下記の基準で評価した。

◎：マッティングおよびブロッキングが共に認められない

○：マッティングが認められるものの、ブロッキングがない

×：ブロッキングしている。

【0044】〔透明性（ヘイズ）〕ヘイズメーターを用い、記録用シートのヘイズ値（%）を測定した。結果を表に示す。

【0045】

【表1】

表

	インク吸収性	耐水性	画像の鮮明性	耐ブロッキング性	ヘイズ (%)
実施例1	◎	×	○	×	1.0
実施例2	◎	×	○	◎	6.5
実施例3	◎	×	○	○	1.9
実施例4	◎	◎	○	×	5.7
実施例5	◎	◎	○	×	1.6
実施例6	◎	◎	○	◎	16.2
実施例7	◎	◎	○	○	5.2
実施例8	◎	○	○	◎	8.3
実施例9	◎	◎	○	◎	0.2
比較例1	△	×	×	×	0.9
比較例2	△	×	○	×	3.5
比較例3	○	○	×	×	6.1
比較例4	△	△	×	◎	8.6
比較例5	×	×	×	◎	0.6

表1から明らかなように、実施例で得られた積層体は、インク吸収性、耐水性、画像の鮮明さ、耐ブロッキング性に優れている。また、ヘイズ値が小さく透明性が高い

ので、水性のインクジェットプリンターを用いて、OHP用シートとして利用するのに適している。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.